

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 251 250  
A2**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 87109237.5

51 Int. Cl.4: **A61K 7/08** , C07C 139/00 ,  
C07C 143/06

22 Anmeldetag: 26.06.87

30 Priorität: **04.07.86 DE 3622439**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**07.01.88 Patentblatt 88/01**

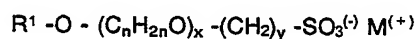
64 Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE**

71 Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**  
**Postfach 1100 Henkelstrasse 67**  
**D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)**

72 Erfinder: **Höffkes, Horst, Dr.**  
**Carlo-Schmid-Strasse 113**  
**D-4000 Düsseldorf-Hellerhof(DE)**  
Erfinder: **Lange, Fritz, Dr.**  
**Baderweg 82**  
**D-4300 Essen(DE)**  
Erfinder: **Giede, Karl**  
**Schlehenweg 12**  
**D-4010 Hilden(DE)**

54 **Haarbehandlungsmittel.**

57 Wässrige Haarbehandlungsmittel enthalten als anionisches Tensid ein Alkylethersulfonat der Formel



in der  $R^1$  eine Alkylgruppe mit 8 - 18 C-Atomen,  $n = 2$  oder  $3$ ,  $x = 0$  bis  $20$ ,  $y = 1$  bis  $3$  und  $M^{(+)}$  ein Alkali-Ion ist. Solche Alkylethersulfonate sind schaumstark, leicht verdickbar und im sauren Medium hydrolysestabil. Sie werden hergestellt durch Umsetzung von entsprechenden Alkylethersulfaten mit Natriumsulfit in wässriger Lösung und Extraktion aus dem Reaktionsgemisch mit einem gesättigten  $C_4$ - $C_6$ -Alkohol.

**EP 0 251 250 A2**

Haarbehandlungsmittel

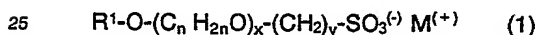
Gegenstand der Erfindung sind wässrige kosmetische Haarbehandlungsmittel mit anionischem Tensid, bevorzugt mit saurem PH-Wert, die als anionisches Tensid ein Alkylethersulfonat enthalten.

Viele wässrige Haarbehandlungsmittel enthalten Tenside, um eine bessere Benetzung des Haars, eine Emulgierung oder Dispergierung wasserlöslicher Komponenten, eine gleichmäßigere Verteilung der Komponenten auf dem Haar oder gar um eine Schaum- und Waschwirkung zu erreichen. Von den Tensiden kommt  
 5 den anionischen Tensiden wegen des guten Schaum- und Waschvermögens, der guten Netz- und Dispergierwirkung die größte Bedeutung zu. Besonders die Alkylethersulfate haben wegen dieser guten Anwendungseigenschaften und da sie sich auch in verdünnter wässriger Lösung durch Zusatz von Elektrolyten stark verdicken lassen, große Bedeutung erlangt. Sie haben jedoch den Nachteil, daß sie bei  
 10 längerer Lagerung, insbesondere bei pH-Werten unterhalb 5 hydrolytisch gespalten werden, eine Reaktion, die sich infolge der Bildung von Schwefelsäure autokatalytisch beschleunigt, wenn sie einmal begonnen hat. Bekannte hydrolysestabile Tenside, z.B. nichtionogene Ethyloxidaddukte, sind nicht ausreichend -schaumbildend, andere, z.B. die anionischen Alkylbenzolsulfonate, sind für kosmetische Anwendungen nicht genügend hautverträglich, wieder andere, z.B. die Alkansulfonate und die Alpha-Olefinsulfonate lassen sich  
 15 mit Elektrolyten in wässriger Lösung nur wenig verdicken, was z.B. für die Anwendung in Shampoos nachteilig ist.

Es bestand daher ein besonderes Bedürfnis an kosmetischen Haarbehandlungsmitteln, die ein hydrolysestables Tensid mit guten Anwendungseigenschaften, insbesondere Schäumvermögen, Hautverträglichkeit und Verdickbarkeit in wässriger Lösung enthalten.

20 Es wurde gefunden, daß sich Alkylethersulfonate, insbesondere solche der nachstehend näher definierten Struktur, besonders gut für die Herstellung solcher Haarbehandlungsmittel eignen:

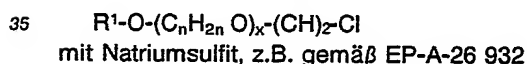
Gegenstand der Erfindung sind wässrige kosmetische Haarbehandlungsmittel mit anionischem Tensid, dadurch gekennzeichnet, daß als anionisches Tensid ein Alkylethersulfonat der allgemeinen Formel I



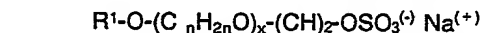
enthalten ist, in der  $R^1$  eine Alkylgruppe mit 8 - 18 C-Atomen,  $n = 2$  oder  $3$ ,  $x = 0$  bis  $20$ ,  $y = 1$  bis  $3$  und  $M^{(+)}$  ein Alkaliion ist. Bevorzugt ist das Alkylethersulfonat als einziges anionisches Tensid in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-% des Mittels enthaltenen, wenn das Haarbehandlungsmittel sauer ist und der pH-Wert in  
 30 einem Bereich von ca. 1 bis 5 liegt.

Für die erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel geeignete Alkylethersulfonate sind aus der Literatur bekannt und z.B. nach folgenden verschiedenen Herstellverfahren zugänglich:

a) Umsetzung von Alkylpolyglycoetherchloriden der allgemeinen Formel

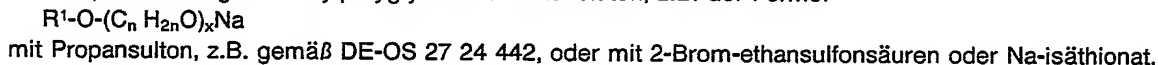


b) Umsetzung von Alkylpolyglycoethersulfaten der allgemeinen Formel



mit Natriumsulfit, z.B. gemäß US-PS-3.827.497

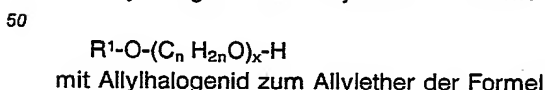
c) Umsetzung von Alkylpolyglycoether-Alkoholaten, z.B. der Formel

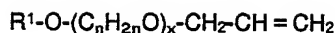


45 d) Umsetzung von Alkylpolyglycoethern der Formel



mit Allylhalogenid zum Allylether der Formel





und Umsetzung des Allylethers mit Natriumbisulfit, z.B. gemäß EP-A-64 384.

In den vorgenannten Formeln haben  $R^1$ ,  $n$  und  $x$  die gleiche Bedeutung wie in Formel I.

Die nach den vorbeschriebenen Verfahren hergestellten Alkylethersulfonate fallen in der Regel als Natriumsalz an. Sie können aber auch (z.B. bei Verwendung von Kaliumsulfid in der Reaktion gemäß a) oder b)) auch als Kaliumsalz vorliegen: Geeignet für die erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel sind aber auch Lithium-, Magnesium-, Monoethanolammonium-, Triethanolammonium- und Isopropanolammonium-Salze der Alkylethersulfonate, die man aus den Alkalisalzen auf bekannte Weise gewinnen kann.

Bevorzugt werden die Alkylethersulfonate der allgemeinen Formel I eingesetzt, in welchen  $y = 2$  und  $M^{(+)}$  ein Natrium-Ion ist. Solche Alkylethersulfonate lassen sich besonders elegant analog b) aus Alkylethersulfaten durch Umsetzung mit Natriumsulfid in wässriger Lösung unter Druck bei 150 bis 200 °C herstellen. Es wurden Verfahrensbedingungen gefunden, die eine weitgehende Umsetzung zum Alkylethersulfonat und eine anschließende Abtrennung des Tensids vom Natriumsulfat und überschüssigem Natriumsulfid ermöglichen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Alkylethersulfonaten der Formel I, in der  $R^1$  eine Alkylgruppe mit 8 - 18 C-Atomen,  $n = 2$  oder 3,  $x = 0$  bis 20,  $y = 2$  und  $M^{+}$  ein Natrium-Ion ist, durch Umsetzung eines Alkylethersulfats der Formel  $R^1-O(C_nH_{2n}O)_x-(CH_2)_2-OSO_3^{(-)}Na^{(+)}$  mit Natriumsulfid, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in wässriger Lösung mit 1,5 - 4,0 Mol Natriumsulfid pro Mol Alkylethersulfat bei 150 - 250 °C unter Druck durchführt und das Reaktionsprodukt mit einem gesättigten Alkohol mit 4 - 6 C-Atomen aus dem Reaktionsgemisch extrahiert.

Besonders geeignet für die Extraktion des Alkylethersulfonats sind n-Butanol und n-Hexanol.

Als Nebenreaktion tritt in geringerem Umfang Hydrolyse des Alkylethersulfats ein. Die dabei gebildeten unsulfierten Anteile werden zusammen mit dem Alkylethersulfonat aus der wässrigen Lösung extrahiert. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Alkylethersulfonate enthalten daher etwa 10 - 30 Gew.-% solcher unsulfierten Anteile.

Die erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel zeichnen sich durch ähnlich gute Anwendungseigenschaften aus wie solche, die mit Alkylethersulfaten hergestellt wurden, insbesondere durch gute Schäumeigenschaften, gute Verdickbarkeit, gute Haut- und Schleimhautverträglichkeit. Darüberhinaus sind die Produkte auch bei niedrigen pH-Werten lagerstabil.

Zur Herstellung der Haarbehandlungsmittel können zusätzlich zu den Alkylethersulfonaten die für die spezielle Zubereitung erforderlichen bzw. üblichen Hilfs- und Zusatzmittel eingesetzt werden, ohne daß es zu Problemen wegen mangelnder Verträglichkeit mit den Alkylethersulfonaten kommt. So können Shampoos weitere hydrolysestabile Tenside enthalten, z.B. nichtionogene Alkylpolyglycolether mit 10 - 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 6 - 20 Glycolethergruppen oder Alkylphenolpolyglycolether mit 8 - 12 C-Atomen in der Alkylgruppe und 8 - 20 Glycolethergruppen.

Bevorzugt enthalten erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel die Alkylethersulfonate der Formel I als einziges anionisches Tensid in einer Menge von 1 - 20 Gew.-% bezogen auf das gesamte Mittel. Der pH-Wert solcher Haarbehandlungsmittel kann bevorzugt im Bereich von 1 - 5 liegen.

Wenn es sich bei den erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln um Shampoos oder Duschpräparate handelt, die einen starken, gegen Fettbelastung stabilen Schaum bilden müssen, so empfiehlt sich ein zusätzlicher Gehalt an ampholytischen oder zwitterionischen Tensiden oder Aminoxid-Tensiden, bevorzugt in einer Menge von 10 - 50 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Aniontensids.

Als ampholytische Tenside eignen sich z.B. N-Alkyl-β-aminopropionsäuren, N-Alkyl-β-imminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropyl-glycin, N-Alkyl-taurine, mit jeweils 8 - 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Als zwitterionische Tenside eignen sich z.B. Betaintenside wie N-Alkyl-N,N-dimethyl-glycin, N-Alkylamidopropyl-N,N-dimethyl-glycin mit jeweils 8 - 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Als Aminoxid-Tenside eignen sich z.B. N-Kokosamidopropyl-N,N-dimethylamin-Oxid oder N-Kokosalkyl-N,N-di-(2-hydroxy)-ethylamin-oxid.

Besonders bevorzugt eignen sich die Alkylethersulfonate der Formel I als Basistenside für saure Pflegeshampoos für dauergewelltes und coloriertes Haar sowie zur Herstellung von wässrigen Haarbehandlungsmitteln mit einem Gehalt von 1 bis 10 Gewichtsprozent Wasserstoffperoxid, wie sie z.B. als Entwickler für Oxidationshaarfärbemittel oder als saure Fixierlösung nach der Dauerwellbehandlung verwendet werden. Solche Lösungen sind bevorzugt schwach sauer eingestellt z.B. durch einen Zusatz von Zitronensäure, Weinsäure, Phosphorsäure oder Organophosphonsäuren.

Außer den kennzeichnenden Alkylethersulfonaten und den vorgenannten Komponenten können die erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel alle für solche Zubereitungen üblichen Bestandteile enthalten. Hierzu gehören insbesondere nichtionische, ampholytische, zwitterionische und Aminoxid-Tenside. Weiterhin auch Duftstoffe, kosmetische Öl- und Fettkomponenten, Fettalkohole, Wachse, Puffersalze, Konservierungsstoffe und Farbstoffe.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern ohne ihn hierauf zu beschränken.

## 10 Beispiele

### 1. Herstellungsbeispiele

1.1 Herstellung von Alkyl (C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>) + 2 EO-sulfonat-Na-Salz 10 kg einer 70 %igen, wässrigen Alkylethersulfat-Natriumsalz-Paste (Basis Lauryl-myristyl (70:30)-alkohol + 2 Mol Ethylenoxid) wurden zusammen mit 7,7 kg Natriumsulfit und 26,6 kg Wasser in einem Autoklaven 3 Stunden auf 200 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 25 °C wurde das Reaktionsgemisch dreimal mit n-Butanol extrahiert und das n-Butanol aus dem Extrakt abdestilliert. Es wurden 6,0 kg eines wachsartigen Festproduktes mit einem Gehalt von 1,83 mval/g Aniontensid (bestimmt nach DGF-Einheitsmethoden H-III-10) und 18,4 Gewichtsprozent unsulfierten Anteilen erhalten.

1.2 Herstellung von Alkyl (C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>) + 3,6 EO-sulfonat-Na-Salz Analog Beispiel 1 wurden 20,3 kg einer 30 %igen, wässrigen Alkylethersulfat-Natriumsalz-Lösung (Basis Lauryl-myristyl (50:50)-alkohol + 3,6 Mol Ethylenoxid) mit 4,9 kg Natriumsulfit und 14,8 kg Wasser 3 Stunden auf 200 °C erhitzt.

Nach Aufarbeitung wurden 5,6 kg eines wachsartigen Festproduktes mit einem Gehalt von 1,63 mval/g Aniontensid (bestimmt nach DGF-Einheitsmethode H-III-10) \* und 20 Gewichtsprozent unsulfierten Anteilen erhalten.

### 1.3 Herstellung von Alkyl-(C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>) + 12 EO-sulfonat, Na-Salz

Analog Beispiel 1 wurden 990 g einer 30 %igen wässrigen Lösung eines Alkylethersulfat-Natriumsalzes (Basis Oxoalkohol C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> + 12 Mol Ethylenoxid) mit 160 g Natriumsulfit und 3500 g Wasser 3 Stunden auf 200 °C erhitzt.

Nach Aufarbeitung wurden 250,7 g eines wachsartigen Festproduktes mit einem Gehalt von 0,844 mval/g Aniontensid (nach DGF-Einheitsmethode H-III-10) erhalten.

## 2. Anwendungsbeispiele

### 2.1 Saures Shampoo

40	Alkylethersulfonat nach Beispiel 1.1	10	Gew. %
	C <sub>12-18</sub> -Acylaminopropyl-		
	dimethyl-ammoniumglycinat	3	Gew. %
45	Parfümöl	0,2	Gew. %
	Bronidox <sup>R</sup> L (Konservierungsmittel)	0,2	Gew. %
	Zitronensäure	bis pH = 3	
50	Wasser	ad 100	Gew. %

### 2.2 Saure Dauerwellenfixierlösung

55

\*Die Bestimmung des Aniontensidgehalts nach DGF-Einheitsmethode H-III-10 erfolgte nach der sogenannten Zweiphasentitrationmethode. Vorher wurden durch saure Hydrolyse (2nHCl) die hydrolysierbaren Anteile von Alkylethersulfat entfernt.

	Alkylethersulfonat nach Beispiel 1.1	4	Gew. %
	Zitronensäure	0,5	Gew. %
5	Wasserstoffperoxid, 30 %ige Lösung	5	Gew. %
	Natriumpyrophosphat	0,5	Gew. %
	Parfümöl	0,3	Gew. %
10	Wasser	ad 100	Gew. %

### 2.3 Entwicklerdispersion für Oxidationshaarfärbemittel

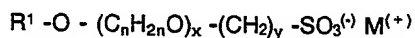
15	Cetylalkohol	2	Gew. %
	Alkylethersulfonat nach Beispiel 1.3	3	Gew. %
	Fettalkohol (C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> ) + 3 Mol Ethylenoxid	2	Gew. %
20	Wasserstoffperoxid (30 %ige Lösung)	20	Gew. %
	Hydroxyethandiphosphonsäure	0,5	Gew. %
	Wasser	ad 100	Gew. %

25

### Ansprüche

1. Wässrige Haarbehandlungsmittel mit anionischem Tensid, dadurch gekennzeichnet, daß als anionisches Tensid ein Alkylethersulfonat der allgemeinen Formel

30



enthalten ist, in der R<sup>1</sup> eine Alkylgruppe mit 8 - 18 C-Atomen, n = 2 oder 3, x = 0 bis 20, y = 1 bis 3 und M<sup>(+)</sup> ein Alkali-Ion ist.

35

2. Haarbehandlungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß y = 2 und M<sup>(+)</sup> ein Natrium-Ion ist.

3. Haarbehandlungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkylethersulfonat als einziges anionisches Tensid in einer Menge von 1 - 20 Gewichtsprozent enthalten ist und der pH-Wert des Mittels bei 1 - 5 liegt.

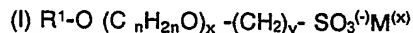
40

4. Haarbehandlungsmittel nach Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich ein amphoterer oder zwitterionisches Tensid in einer Menge von 10 - 50 Gewichtsteilen bezogen auf das Gewicht des Anionensids enthält.

5. Haarbehandlungsmittel nach Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich 1 - 10 Gewichtsprozent Wasserstoffperoxid enthält.

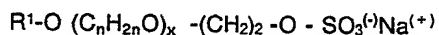
45

6. Verfahren zur Herstellung von Alkylethersulfonaten der Formel



50

in der R<sup>1</sup> eine Alkylgruppe mit 8 - 18 C-Atomen, n = 2 oder 3, x 0 bis 20, y = 2 und M<sup>(+)</sup> ein Natrium-Ion ist, durch Umsetzung eines Alkylethersulfats der Formel



55

mit Natriumsulfit, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in wässriger Lösung mit 1,4 - 4,0 Mol Natriumsulfit pro Mol Alkylethersulfat bei 150 - 250 °C unter Druck durchführt und das Reaktionsprodukt mit einem gesättigten Alkohol mit 4 - 6 C-Atomen aus dem Reaktionsgemisch extrahiert.